

Exp. # EL288 174239US
Date: March 3, 2000

Docket # 3903
INV: K. Nakamura
Filed: 03/03/00

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

AA

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06318406 A**

(43) Date of publication of application: **15.11.94**

(51) Int. Cl.
H01B 5/14
C01G 15/00
C23C 14/08
H01B 13/00

(21) Application number: **05315075**

(22) Date of filing: **15.12.93**

(30) Priority: **16.12.92 JP 04336446**
16.12.92 JP 04336447

(71) Applicant: **IDEMITSU KOSAN CO LTD**

(72) Inventor: **SHIGEMATSU KAZUYOSHI**
UMIGAMI AKIRA
OYAMA MASATSUGU

**(54) CONDUCTIVE TRANSPARENT BASE MEMBER
AND MANUFACTURE THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a conductive transparent base member and a method for manufacturing the same by utilizing a transparent conductive film having adequate conductivity and light transmissivity in practical use and excellent in moisture and heat resistance and etching property.

CONSTITUTION: A conductive transparent base member is formed of a transparent conductive film made of amorphous oxide including indium (In) and zinc (Zn) as main cation elements on a transparent base member, wherein an atomic ratio $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ of In with respect to the amorphous oxide is set to 0.55-0.80. A transparent

conductive film made of amorphous oxide including indium (In) and zinc (Zn) as main cation elements and having an atomic ratio $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ of 0.55-0.80 is manufactured on a transparent base member by a sputtering method, thus obtaining the conductive transparent base member.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-318406

(43)公開日 平成6年(1994)11月15日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01B 5/14

A

C01G 15/00

B

C23C 14/08

9271-4K

K 9271-4K

H01B 13/00

503

B 7244-5G

審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全18頁)

(21)出願番号 特願平5-315075

(22)出願日 平成5年(1993)12月15日

(31)優先権主張番号 特願平4-336446

(32)優先日 平4(1992)12月16日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平4-336447

(32)優先日 平4(1992)12月16日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 重松 一吉

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 海上 暁

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 大山 正嗣

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

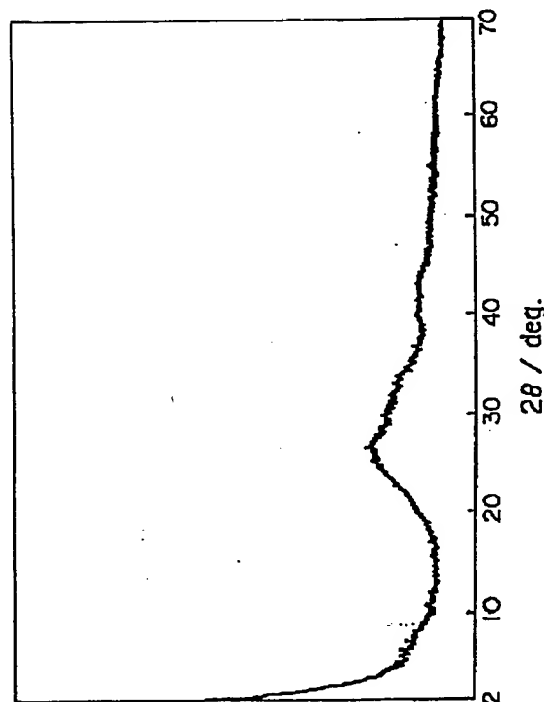
(74)代理人 弁理士 中村 静男 (外2名)

(54)【発明の名称】導電性透明基材およびその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 実用上十分な導電性および光透過性を有し、耐湿熱性およびエッチング特性に優れた透明導電膜を利用した導電性透明基材、およびその製造方法を提供する。

【構成】 導電透明基材は、透明基材上に、主要カチオン元素としてインジウム(In)および亜鉛(Zn)を含有する非晶質酸化物からなる透明導電膜であって、Inの原子比 $In/(In+Zn)$ が0.55~0.80である透明導電膜が設けられていることを特徴とする。また、本発明の導電透明基材の製造方法は、透明基材上に、主要カチオン元素としてインジウム(In)および亜鉛(Zn)を含有する非晶質酸化物からなる透明導電膜であって、Inの原子比 $In/(In+Zn)$ が0.55~0.80である透明導電膜をスパッタリング法により設けることを特徴とする。



('n 's) 2θ

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基材上に、主要カチオン元素としてインジウム (In) および亜鉛 (Zn) を含有する非晶質酸化物からなる透明導電膜であって、Inの原子比 $In / (In + Zn)$ が0.55~0.80である透明導電膜が設けられていることを特徴とする導電性透明基材。

【請求項2】 透明導電膜が、主要カチオン元素としてインジウム (In) および亜鉛 (Zn) の他に価数が正3価以上である1種以上の第3元素を含有し、前記第3元素の総量の原子比 (全第3元素) / $(In + Zn + 全第3元素)$ が0.2以下である、請求項1に記載の導電性透明基材。

【請求項3】 第3元素が錫 (Sn)、アルミニウム (Al)、アンチモン (Sb)、ガリウム (Ga) およびゲルマニウム (Ge) からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項2に記載の導電性透明基材。

【請求項4】 透明基材がフィルム状またはシート状の透明高分子からなる、請求項1~請求項3のいずれかに記載の導電性透明基材。

【請求項5】 透明基材と透明導電膜との間に少なくとも架橋性樹脂層が介在する、請求項4に記載の導電性透明基材。

【請求項6】 透明基材がガラスからなる、請求項1~請求項3のいずれかに記載の導電性透明基材。

【請求項7】 透明基材上に、主要カチオン元素としてインジウム (In) および亜鉛 (Zn) を含有する非晶質酸化物からなる透明導電膜であって、Inの原子比 $In / (In + Zn)$ が0.55~0.80である透明導電膜をスパッタリング法により設けることを特徴とする導電性透明基材の製造方法。

【請求項8】 スパッタリング法が、スパッタリングターゲットとして (A) 酸化インジウムと酸化亜鉛との組成物からなる焼結体ターゲットであって、Inの原子比 $In / (In + Zn)$ が0.45~0.80のもの、または (B) 酸化物系ディスクと、このディスク上に配置した1個以上の酸化物系タブレットとからなるターゲットを用いたスパッタリング法である、請求項7に記載の方法。

【請求項9】 透明導電膜として、主要カチオン元素としてインジウム (In) および亜鉛 (Zn) の他に価数が正3価以上である1種以上の第3元素を含有する透明導電膜であって、前記第3元素の総量の原子比 (全第3元素) / $(In + Zn + 全第3元素)$ が0.2以下である透明導電膜を設ける、請求項7に記載の方法。

【請求項10】 スパッタリング法が、スパッタリングターゲットとして (A) 酸化インジウムと酸化亜鉛の他に価数が正3価以上である1種以上の第3元素の酸化物を含有する組成物からなる焼結体ターゲットであって、Inの原子比 $In / (In + Zn)$ が0.45~0.8

2

0、第3元素の総量の原子比 (全第3元素) / $(In + Zn + 全第3元素)$ が0.2以下のもの、または (B) 酸化物系ディスクと、このディスク上に配置した1個以上の酸化物系タブレットとからなるターゲットを用いたスパッタリング法である、請求項9に記載の方法。

【請求項11】 透明基材として透明高分子からなるフィルムまたはシートを用いる、請求項7~請求項10のいずれかに記載の方法。

【請求項12】 透明基材と透明導電膜との間に少なくとも架橋性樹脂層を介在させる、請求項11に記載の方法。

【請求項13】 透明基材として透明ガラス基材を用いる、請求項7~請求項10のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は導電性透明基材に係り、特に、電気絶縁性透明基材の上に透明導電膜を設けてなるタイプの導電性透明基材に関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶表示装置は軽量化、薄型化が可能であり、駆動電圧も低いことから、パーソナルコンピュータやワードプロセッサ等のOA機器へ活発に導入されている。そして、前述のような利点を有している液晶表示装置は必然的に大面積化、多画素化、高精細化の方向に向かっており、表示欠陥のない高品質の液晶表示素子が求められている。

【0003】 液晶表示素子は、互いに対向して配置された2つの透明電極により液晶を挟み込んだサンドイッチ構造をなしており、透明電極は高品質の液晶表示素子を得るうえでの重要な要素の一つである。この透明電極は、例えば透明ガラス基板上に成膜した透明導電膜をフォトリソグラフィ法等により所定形状にパターニングすることで作製されており、近年では表示装置のより一層の軽量化を図るため、透明ガラス基板に代えて高分子フィルムを用いることが試みられている。そして、このような透明電極を作製するための母材等として、ガラスや透明高分子からなる電気絶縁性透明基材の上に透明導電膜を設けたタイプの導電性透明基材が開発されている。

【0004】 上記タイプの導電性基材としては、現在、透明導電膜としてITO膜を利用したものが主流を占めており、このITO膜はスパッタリングターゲットとしてITOを用いたスパッタリング法等により成膜されている。透明導電膜としてITO膜が多用されている理由は、ITO膜の高透明性、低抵抗性の他、エッチング特性、基材への付着性等が良好なためである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、電気抵抗が低くかつ透明性が高いITO膜をスパッタリング法により得るためには、一般に基板温度を200~300

℃にする必要があり、このようにしてITO膜を形成した場合にはITO膜が結晶化する結果、そのエッチング特性は良好ではあっても優れているとはいえないものとなる。また、基板として高分子フィルムや高分子シートを用いた場合には、基板温度を200～300℃にすることが困難であるために、電気抵抗が低くかつ透明性が高いITO膜を形成することが困難である。ITO膜のエッチング特性は当該ITO膜を非晶質にすることで向上させ得るが(米国特許第5105291号明細書参照)、非晶質にした場合には導電性が低下するという難点がある。

【0006】さらに、ITO膜は耐湿熱性が比較的低いため、このITO膜を所定形状に成形してなるITO電極はその使用に伴って導電性および光透過性が経時的に低下し易いという難点を有している。導電性および光透過性が経時的に低下するという耐湿熱性の低さは、特に非晶質のITO膜において顕著である。

【0007】本発明は、実用上十分な導電性および光透過性を有し、耐湿熱性およびエッチング特性に優れた透明導電膜を利用した導電性透明基材、およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明の導電透明基材は、透明基材上に、主要カチオン元素としてインジウム(In)および亜鉛(Zn)を含有する非晶質酸化物からなる透明導電膜であって、Inの原子比 $In/(In+Zn)$ が0.55～0.80である透明導電膜が設けられていることを特徴とするものである。

【0009】また、上記目的を達成する本発明の導電透明基材の製造方法は、透明基材上に、主要カチオン元素としてインジウム(In)および亜鉛(Zn)を含有する非晶質酸化物からなる透明導電膜であって、Inの原子比 $In/(In+Zn)$ が0.55～0.80である透明導電膜をスパッタリング法により設けることを特徴とするものである。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。まず本発明の導電性透明基材について説明する。この導電性透明基材は、上述したように、主要カチオン元素としてインジウム(In)および亜鉛(Zn)を含有する特定組成の非晶質酸化物からなる透明導電膜が透明基材上に設けられているものである。ここで、透明基材は電気絶縁性の透明材料からなるものであれば特に限定されるものではないが、電気絶縁性の透明高分子または透明ガラスからなるものが好ましい。

【0011】電気絶縁性の透明高分子からなる透明基材(以下、透明高分子基材という)の具体例としては、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、アモルファスポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂等

からなるフィルムまたはシートが挙げられる。これらの透明高分子基材のなかでも、透明性および熱的安定性の点から、ポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂からなるものが好ましい。

【0012】なお、透明高分子基材において透明導電膜が設けられる側の表面には、架橋性樹脂層を設けてもよい。この架橋性樹脂層は、透明高分子基材と透明導電膜との密着性を向上させる上で有用である。架橋性樹脂層としては、エポキシ樹脂、フェノキシエーテル樹脂、アクリル樹脂等からなるものが好ましい。また、透明高分子基材と架橋性樹脂層との間には接着層やガスバリア層を介在させてもよい。接着層の材質としては、エポキシ系、アクリルウレタン系、フェノキシエーテル系の接着剤等が挙げられる。ガスバリア層は、例えば導電性透明基材を最終的に液晶表示素子用の透明電極として利用したときに、液晶への水蒸気や酸素等の拡散を防止する上で有用である。ガスバリア層の材質としては、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、ポリアクリルニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。上記架橋性樹脂層は、所定の材料をスピンコート法、ディップコート法等で塗布した後にUV硬化法や熱硬化法等により架橋させる等の常法により形成することができる。また、上記接着層およびガスバリア層も、常法により形成することができる。

【0013】一方、電気絶縁性の透明ガラスからなる透明基材(以下、透明ガラス基材という)の具体例としては、ソーダ石灰ガラス、鉛ガラス、硼硅酸ガラス、高硅酸ガラス、無アルカリガラス等々の透明ガラス製のフィルム状物あるいは板状物が挙げられる。これらの透明ガラス基材のなかでも、透明導電膜中へのアルカリイオンの拡散が起こらない点でアルカリ成分を含有しないものが好ましい。

【0014】上述した透明高分子基材や透明ガラス基材等からなる透明基材は、その光透過率が70%以上であることが好ましい。70%未満では透明基材として不適である。透明基材としては光透過率が80%以上のものがより好ましく、更に好ましいものは光透過率が90%以上のものである。また、透明基材の厚さは目的とする導電性透明基材の用途や透明基材の材質等に応じて適宜選択されるが、概ね15μm～3mmが好ましく、50μm～2mmがより好ましい。

【0015】本発明の導電性透明基材では、上述した透明基材の上に、主要カチオン元素としてインジウム(In)および亜鉛(Zn)を含有する非晶質酸化物からなる透明導電膜であって、Inの原子比 $In/(In+Zn)$ が0.55～0.80である透明導電膜が設けられている。ここで、Inの原子比 $In/(In+Zn)$ を前記の範囲に限定する理由は、0.55未満では導電性が低くなり、0.80を超えるとエッチング特性あるい

は耐湿熱性が低下するからである。 In の原子比 $In/(In+Zn)$ の好ましい範囲は0.60~0.75であり、特に好ましい範囲は0.65~0.75である。

【0016】上記非晶質酸化物は、主要カチオン元素として実質的にインジウム(In)および亜鉛(Zn)のみを含有するものであってもよいし、主要カチオン元素としてインジウム(In)および亜鉛(Zn)の他に価数が正3価以上である1種以上の第3元素を含有するものであってもよい。前記第3元素の具体例としては錫

(Sn)、アルミニウム(Al)、アンチモン(Sb)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)等が挙げられるが、導電性が向上するという点で Sn を含有するものが特に好ましい。また、第3元素の含有量は、その総量の原子比(全第3元素)/($In+Zn+全第3元素$)が0.2以下となる量であることが好ましい。第3元素の総量の原子比が0.2を超えると、イオンの散乱により導電性が低くなる。第3元素の総量の特に好ましい原子比は0.1以下である。なお、組成が同じであっても結晶化したものは非晶質のものより導電性に劣るので、本発明の導電性透明基材で利用する透明導電膜は非晶質のものに限定される。

【0017】上述の非晶質酸化物は、薄膜にすることで透明導電膜として利用することが可能になる。このときの膜厚は用途や当該透明導電膜が設けられる基材の材質等に応じて適宜選択可能であるが、概ね3nm~3000nmの範囲内である。3nm未満では導電性が不十分となり易い。一方、3000nmを超えると光透過性が低下したり、導電性透明基材を製造する過程や製造後において故意または不可避免的に透明基材を変形させたときに透明導電膜にクラック等が生じやすくなる。透明導電膜の好ましい膜厚は5~1000nmであり、特に好ましい膜厚は10~800nmである。

【0018】上述した透明導電膜が前述した透明基材の上に設けられている本発明の導電性透明基材は、実用上十分な導電性および光透過性を有しており、かつ、この導電性透明基材を構成する透明導電膜は耐湿熱性に優れており、高湿度の環境下でも導電性の経時的な低下が小さく、安定した導電性を示す。さらに、前記透明導電膜はエッチング特性に優れている。このような特徴を有する本発明の導電性透明基材は、液晶表示素子用の透明電極、エレクトロルミネッセンス素子用の透明電極、太陽電池用の透明電極等、種々の用途の透明電極をエッチング法により形成する際の母材等として、あるいは帯電防止膜や窓ガラス等用の氷結防止ヒータ等として好適である。

【0019】なお、本発明の導電性透明基材は、透明導電膜が設けられている面とは反対の面に、ガスバリア層、ハードコート層、反射防止層等を有していてもよい。ガスバリア層の具体例としては、透明高分子基材の説明の中で例示したものと同一ものが挙げられる。

また、ハードコート層の具体例としては、チタン系やシリカ系のハードコート剤、ポリメチルメタクリレート等の高分子、ポリフォスファゼン等の無機高分子等からなるものが挙げられる。そして、反射防止膜の具体例としては、低屈折率ポリマー、 MgF_2 や CaF_2 等のフッ化物、 SiO_2 、 BiO_2 、 Al_2O_3 等からなるものが挙げられる。

【0020】以上説明した本発明の導電性透明基材は、スパッタリング法、CVD法、スプレイパイロリシス、蒸着法等、種々の方法により製造することが可能であるが、透明導電膜の性能、生産性等の点から、以下に述べる本発明の方法により製造することが好ましい。

【0021】本発明の導電性透明基材の製造方法は、前述したように、透明基材上に、主要カチオン元素としてインジウム(In)および亜鉛(Zn)を含有する非晶質酸化物からなる透明導電膜であって、 In の原子比 $In/(In+Zn)$ が0.55~0.80である透明導電膜をスパッタリング法により設けることを特徴とするものである。

【0022】ここで、前記透明基材については透明導電膜の説明の中で述べたとおりである。また、透明導電膜は、前述したように主要カチオン元素として実質的にインジウム(In)および亜鉛(Zn)のみを含有する非晶質酸化物からなるものであってもよいし(以下、この透明導電膜を透明導電膜Iという)、主要カチオン元素としてインジウム(In)および亜鉛(Zn)の他に価数が正3価以上である1種以上の第3元素を含有する非晶質酸化物からなるものであってもよい(以下、この透明導電膜を透明導電膜IIという)。

【0023】スパッタリングの方法はRFあるいはDCマグネトロンスパッタリング等でも反応性スパッタリングでもよく、使用するスパッタリングターゲットの組成やスパッタリング条件は、成膜しようとする透明導電膜の組成等に応じて適宜選択される。例えばRFあるいはDCマグネトロンスパッタリング法等により透明導電膜Iを設ける場合には、下記(i)~(ii)のスパッタリングターゲットを用いることが好ましい。

【0024】(i)酸化インジウムと酸化亜鉛との組成物からなる焼結体ターゲットで、 In の原子比 $In/(In+Zn)$ が所定の値のもの。ここで、「 In の原子比 $In/(In+Zn)$ が所定の値のもの」とは、最終的に得られる膜における In の原子比 $In/(In+Zn)$ が0.55~0.80の範囲内の所望値となるものを意味するが、前記原子比が概ね0.45~0.80のものである。この焼結体ターゲットは、酸化インジウムと酸化亜鉛との混合物からなる焼結体であってよいし、 $In_2O_3 \cdot (ZnO)_m$ ($m=2\sim20$)で表される六方晶層状化合物の1種以上から実質的になる焼結体であってよいし、 $In_2O_3 \cdot (ZnO)_m$ ($m=2\sim20$)で表される六方晶層状化合物の1種以上と In_2

O₃ および/またはZnOとから実質的になる焼結体であつてもよい。なお、六方晶層状化合物を表す前記式においてmを2~20に限定する理由は、mが前記範囲外では六方晶層状化合物にならないからである。

【0025】(ii)酸化物系ディスクと、このディスク上に配置した1個以上の酸化物系タブレットとからなるスパッタリングターゲット。酸化物系ディスクは、酸化インジウムまたは酸化亜鉛から実質的になるものであつてもよいし、 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{ZnO})_m$ ($m=2\sim20$) で表される六方晶層状化合物の1種以上から実質的になる焼結体であつてもよいし、 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{ZnO})_m$ ($m=2\sim20$) で表される六方晶層状化合物の1種以上と In_2O_3 および/またはZnOとから実質的になる焼結体であつてもよい。また、酸化物系タブレットとしては上記酸化物系ディスクと同様のものを使用することができる。酸化物系ディスクおよび酸化物系タブレットの組成並びに使用割合は、最終的に得られる膜におけるInの原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ が0.55~0.80の範囲内の所望値となるように適宜決定される。

【0026】上記(i)~(ii)のいずれのスパッタリングターゲットも、その純度は98%以上であることが好ましい。98%未満では、不純物の存在により、得られる膜の耐湿熱性が低下したり、導電性が低下したり、光透過性が低下したりすることがある。より好ましい純度は99%以上であり、更に好ましい純度は99.9%以上である。また、焼結体ターゲットを用いる場合、このターゲットの相対密度は70%以上とすることが好ましい。相対密度が70%未満では、成膜速度の低下や膜質の低下をまねき易い。より好ましい相対密度は85%以上であり、更に好ましくは90%以上である。

【0027】ダイレクトスパッタリング法により透明導電膜Iを設ける場合のスパッタリング条件は、ダイレクトスパッタリングの方法やスパッタリングターゲットの組成、用いる装置の特性等により種々変わってくるために一概に規定することは困難であるが、DCダイレクトスパッタリング法による場合には例えば以下のように設定することが好ましい。

【0028】・スパッタリング時の真空度およびターゲット印加電圧

スパッタリング時の真空度は $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ Torr程度 ($1.3 \times 10^{-2} \sim 6.7 \times 10^0$ Pa程度)、より好ましくは $2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ Torr ($2.7 \times 10^{-2} \sim 1.3 \times 10^0$ Pa程度)、更に好ましくは $3 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ Torr ($4.0 \times 10^{-2} \sim 6.7 \times 10^{-1}$ Pa程度)とする。また、ターゲット印加電圧は200~500Vが好ましい。スパッタリング時の真空度が 1×10^{-4} Torrに満たない (1×10^{-4} Torrよりも圧力が低い) とプラズマの安定性が悪く、 5×10^{-2} Torrよりも高い (5×10^{-2} Torrよりも圧力が高い) とスパッタリングターゲットへの印加電圧を高くすることが

できなくなる。また、ターゲット印加電圧が200V未満では良質の薄膜を得ることが困難になったり、成膜速度が制限されることがある。

【0029】・雰囲気ガス

雰囲気ガスとしては、アルゴンガス等の不活性ガスと酸素ガスとの混合ガスが好ましい。不活性ガスとしてアルゴンガスを用いる場合、このアルゴンガスと酸素ガスとの混合比(体積比)は概ね1:1~99.99:0.01、好ましくは9:1~99.9:0.1とする。この範囲を外れると、低抵抗かつ光線透過率の高い膜が得られない場合がある。

【0030】・基板温度

基板温度(透明基材の温度)は、透明基材の耐熱性に応じて、当該基材が熱により変形や変質を起こさない温度の範囲内で適宜選択される。基板温度が室温未満では冷却用の機器が別途必要になるため、製造コストが上昇する。また、基板温度を高温に加熱するにしたがって製造コストが上昇する。透明基材として透明高分子基材を用いる場合には室温~200℃が好ましく、200℃を超えると透明高分子基材が変形することがある。また、透明ガラス基板を用いる場合には室温~400℃が好ましく、400℃を超えると透明ガラス基材が変形したり、高温に加熱することの効果が得られなくなる場合がある。

【0031】前述した(i)~(ii)等のスパッタリングターゲットを用いて上述したような条件でダイレクトスパッタリングを行うことにより、目的とする透明導電膜Iを透明基材上に設けることができる。

【0032】なお、前記(i)のスパッタリングターゲットの1つである、 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{ZnO})_m$ ($m=2\sim20$) で表される六方晶層状化合物の1種以上からなる焼結体ターゲット、および $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{ZnO})_m$ ($m=2\sim20$) で表される六方晶層状化合物の1種以上と In_2O_3 および/またはZnOとから実質的になる焼結体は、例えば以下に述べる方法Aや方法Bにより得ることができる。

【0033】・方法A

まず、酸化インジウムまたは焼成により酸化インジウムになる化合物(例えば塩化インジウム、硝酸インジウム、酢酸インジウム、水酸化インジウム、インジウムアルコキシド)と、酸化亜鉛または焼成により酸化亜鉛になる化合物(例えば塩化亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、水酸化亜鉛、亜鉛アルコキシド)とを、目的とするスパッタリングターゲットの組成に応じて所定量ずつ混合する。次に、得られた混合物を500~1200℃で仮焼する。次いで、得られた仮焼物をボールミル、ローミル、パールミル、ジェットミル等で粉碎して、粒子径が0.01~1.0μmの範囲内でかつ粒子径の揃った粉末を得る。なお、粉碎に先だつて100~800℃で還元処理を施してもよい。また、必要に応じて前記粉末の

仮焼、粉碎を所望回数繰り返してもよい。この後、上記粉末を所望形状に加圧成形し、成形物を800~1700℃で焼結する。このとき、必要に応じてポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリワックス、オレイン酸等を焼結助剤として用いてもよい。このようにして焼結まで行うことにより、目的とする焼結体を得ることができる。

【0034】・方法B

まず、水溶性インジウム化合物（例えば塩化インジウム、硝酸インジウム、酢酸インジウム、水酸化インジウム、インジウムアルコキシド）の所定量と水溶性亜鉛化合物（例えば塩化亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、水酸化亜鉛、亜鉛アルコキシド）の所定量とを用いて溶液を調製し、この溶液とアルカリ性溶液とを反応させて沈殿物を生成させる。次に、この沈殿物を40~200℃で乾燥した後、400~900℃で焼成し、この焼成により得られた焼成物をボールミル、ロールミル、パールミル、ジェットミル等で粉碎して、粒子径が0.01~1.0μmの範囲内でかつ粒子径の揃った粉末を得る。なお、粉碎に先だって100~800℃で還元処理を施してもよい。この後、前記粉末を所定形状に成型し、900~1700℃で焼結する。このとき、必要に応じてポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリワックス、オレイン酸等を焼結助剤として用いてもよい。このようにして焼結まで行うことにより、目的とする焼結体を得られる。

【0035】次に、反応性スパッタリング法によって、透明基材上に透明導電膜Iを設ける場合について説明する。反応性スパッタリング法により透明導電膜Iを設ける場合には、スパッタリングターゲットとして、インジウムと亜鉛との合金からなるものであって、Inの原子比 $In/(In+Zn)$ が所定の値のものを用いることが好ましい。ここで、「Inの原子比 $In/(In+Zn)$ が所定の値のもの」とは、最終的に得られる膜におけるInの原子比 $In/(In+Zn)$ が0.55~0.80の範囲内の所望値となるものを意味するが、前記原子比が概ね0.45~0.80のものである。

【0036】この合金ターゲットは、例えば、熔融インジウム中に亜鉛の粉末またはチップの所定量を分散させた後、これを冷却することにより得られる。なお、この合金ターゲットの純度は、前述した(i)~(ii)のスパッタリングターゲットと同様の理由から98%以上であることが好ましい。より好ましい純度は99%以上であり、更に好ましい純度は99.9%以上である。

【0037】反応性スパッタリングを行う場合のスパッタリング条件は、スパッタリングターゲットの組成や用いる装置の特性等により種々変ってくるために一概に規定することは困難であるが、スパッタリング時の真空度、ターゲット印加電圧、基板温度および雰囲気ガスあるいは不活性ガスと酸素ガスの混合比については、先に

例示したDCダイレクトスパッタリングの条件と同様である。

【0038】前述した合金ターゲットを用いて上述のような条件で反応性スパッタリングを行うことにより、目的とする透明導電膜Iを透明基材上に設けることができる。

【0039】次に、ダイレクトスパッタリング法等により所定の基材上に透明導電膜IIを設ける場合について説明する。ダイレクトスパッタリング法等により透明導電膜IIを設ける場合には、下記(iii)~(iv)のものをスパッタリングターゲットとして用いることが好ましい。

【0040】(iii) 酸化インジウムと酸化亜鉛の他に価数が正3価以上である1種以上の第3元素の酸化物を含有させた組成物からなる焼結体ターゲットで、Inの原子比 $In/(In+Zn)$ および第3元素の総量の原子比（全第3元素）/ $(In+Zn+全第3元素)$ がそれぞれ所定値のもの。ここで、「Inの原子比 $In/(In+Zn)$ が所定の値のもの」とは、最終的に得られる膜におけるInの原子比 $In/(In+Zn)$ が0.55~0.80の範囲内の所望値となるものを意味するが、前記原子比が概ね0.45~0.80のものである。また、「第3元素の総量の原子比（全第3元素）/ $(In+Zn+全第3元素)$ が所定値のもの」とは、最終的に得られる膜における第3元素の総量の原子比（全第3元素）/ $(In+Zn+全第3元素)$ が0.2

以下の所望値となるものを意味するが、前記原子比が概ね0.1以下のものが好ましい。また、第3元素の具体例としては、本発明の透明導電膜の説明の中で述べたように、Sn, Al, Sb, Ga, Ge等が挙げられ、特にSnが好ましい。この焼結体ターゲットは、酸化インジウムと酸化亜鉛と少なくとも1種の第3元素の酸化物との混合物から実質的になる焼結体であってもよいし、 $In_2O_3 \cdot (ZnO)_m$ ($m=2\sim20$)で表される六方晶層状化合物に少なくとも1種の前記第3元素を含有させてなる化合物の1種以上から実質的になる焼結体であってもよいし、 $In_2O_3 \cdot (ZnO)_m$ ($m=2\sim20$)で表される六方晶層状化合物に少なくとも1種の前記第3元素を含有させてなる化合物の1種以上と In_2O_3 および/またはZnOとから実質的になる焼結体であってもよい。

【0041】(iv) 酸化物系ディスクと、このディスク上に配置した1個以上の酸化物系タブレットとからなるもの。酸化物系ディスクは、酸化インジウムまたは酸化亜鉛から実質的になるものであってもよいし、価数が正3価以上である1種以上の第3元素の酸化物と酸化インジウムおよび/または酸化亜鉛との混合物からなるものであってもよいし、 $In_2O_3 \cdot (ZnO)_m$ ($m=2\sim20$)で表される六方晶層状化合物の1種以上に少なくとも1種の前記第3元素を含有させてなる化合物（例えば $Zn \cdot InAlO_4$ ($m=2\sim7$)で表される酸化

インジウム・酸化亜鉛・酸化アルミニウムの六方晶層状化合物や、 $Zn_m \cdot InGaO_{m-3}$ ($m=2\sim7$) で表される酸化インジウム・酸化亜鉛・酸化ガリウムの六方晶層状化合物等) から実質的になる焼結体であってもよいし、 $In_2O_3 \cdot (ZnO)_m$ ($m=2\sim20$) で表される六方晶層状化合物に少なくとも1種の前記第3元素を含有させてなる化合物の1種以上と In_2O_3 および/または ZnO とから実質的になる焼結体であってもよい。また、酸化物系タブレットとしては上述した酸化物系ディスクと同様のものを使用することができる。ある

いは、 Zn_2SnO_4 , $Zn_7Sb_2O_{12}$, $ZnAl_2O_4$ 等のスピネル構造化合物から実質的になるものや、 $ZnSb_2O_6$ 等の三重ルチル構造化合物から実質的になるものを用いることもできる。

【0042】第3元素は酸化物系ディスクおよび酸化物系タブレットの少くとも一方に含まれていればよく、酸化物系ディスクおよび酸化物系タブレットの組成並びに使用割合は、最終的に得られる膜における In の原子比 $In/(In+Zn)$ が $0.55\sim0.80$ の範囲内の所望値で、かつ第3元素の総量の原子比 (全第3元素) $/(In+Zn+全第3元素)$ が 0.2 以下の所望値となるように適宜決定される。

【0043】上記(iii)～(iv)のいずれのスパッタリングターゲットも、その純度は 98% 以上であることが好ましい。 98% 未満では、不純物の存在により、得られる膜の耐湿熱性が低下したり、導電性が低下したり、光透過性が低下したりすることがある。より好ましい純度は 99% 以上であり、更に好ましい純度は 99.9% 以上である。また、焼結体ターゲットを用いる場合、このターゲットの相対密度は 70% 以上とすることが好ましい。相対密度が 70% 未満では、成膜速度の低下や膜質の低下をまねき易い。より好ましい相対密度は 85% 以上であり、更に好ましくは 90% 以上である。

【0044】ダイレクトスパッタリング法により透明導電膜IIを設ける場合のスパッタリング条件も、ダイレクトスパッタリングの方法やスパッタリングターゲットの組成、用いる装置の特性等により種々変ってくるために一概に規定することは困難であるが、DCダイレクトスパッタリング法による場合には、この方法により透明導電膜Iを設ける場合と同様に設定することができる。

【0045】前述した(iii)～(iv)等のスパッタリングターゲットを用いて上述したような条件でダイレクトスパッタリングを行うことにより、目的とする透明導電膜IIを透明基材上に設けることができる。

【0046】なお、上記(iii)のスパッタリングターゲットの1つである、 $In_2O_3 \cdot (ZnO)_m$ ($m=2\sim20$) で表される六方晶層状化合物に少なくとも1種の第3元素を含有させてなる化合物の1種以上から実質的になる焼結体、および $In_2O_3 \cdot (ZnO)_m$ ($m=2\sim20$) で表される六方晶層状化合物に少なくとも1種

の第3元素を含有させてなる化合物の1種以上と In_2O_3 および/または ZnO とから実質的になる焼結体は、例えば、出発原料に所望の第3元素の酸化物または焼成により所望の第3元素の酸化物となる化合物を所定量加える以外は前述した方法Aと同様にして得ることができる。また、水溶性インジウム化合物および水溶性亜鉛化合物の他に所望の第3元素の水溶性化合物を溶解させた溶液とアルカリ性溶液とを反応させて沈殿物を生成させる以外は方法Bと同様にして得ることができる。

【0047】例えば第3元素として錫 (Sn) を含有する焼結体を方法Aに準じて得る場合には、酸化錫または焼成により酸化錫となる化合物、具体的には酢酸錫、しゅう酸錫、錫アルコキシド (ジメトキシ錫、ジエトキシ錫、ジプロポキシ錫、ジブトキシ錫、テトラメトキシ錫、テトラエトキシ錫、テトラプロポキシ錫、テトラブトキシ錫等)、塩化錫、フッ化錫、硝酸錫、硫酸錫等を出発原料に所望量加え、方法Bに準じて得る場合には水溶性錫化合物として前述の「焼成により酸化錫となる化合物」の所望量を加える。

【0048】また、第3元素としてアルミニウム (Al) を含有する焼結体を方法Aに準じて得る場合には、酸化アルミニウムまたは焼成により酸化アルミニウムとなる化合物、具体的には塩化アルミニウム、アルミニウムアルコキシド (トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム等)、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、しゅう酸アルミニウム等を出発原料に所望量加え、方法Bに準じて得る場合には水溶性アルミニウム化合物として前述の「焼成により酸化アルミニウムとなる化合物」の所望量を加える。

【0049】第3元素としてアンチモン (Sb) を含有する焼結体を方法Aに準じて得る場合には、酸化アンチモンまたは焼成により酸化アンチモンとなる化合物、具体的には塩化アンチモン、フッ化アンチモン、アンチモンアルコキシド (トリメトキシアンチモン、トリエトキシアンチモン、トリプロポキシアンチモン、トリブトキシアンチモン等)、硫酸アンチモン、水酸化アンチモン等を出発原料に所望量加え、方法Bに準じて得る場合には水溶性アンチモン化合物として前述の「焼成により酸化アンチモンとなる化合物」の所望量を加える。

【0050】第3元素としてガリウム (Ga) を含有する焼結体を方法Aに準じて得る場合には、酸化ガリウムまたは焼成により酸化ガリウムとなる化合物、具体的には塩化ガリウム、ガリウムアルコキシド (トリメトキシガリウム、トリエトキシガリウム、トリプロポキシガリウム、トリブトキシガリウム等)、硫酸ガリウム等を出発原料に所望量加え、方法Bに準じて得る場合には水溶性ガリウム化合物として前述の「焼成により酸化ガリウムとなる化合物」の所望量を加える。

【0051】そして、第3元素としてゲルマニウム (Ge)

e) を含有する焼結体を方法Aに準じて得る場合には、酸化ゲルマニウムまたは焼成により酸化ゲルマニウムとなる化合物、具体的には塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムアルコキシド（テトラメトキシゲルマニウム、テトラエトキシゲルマニウム、テトラプロポキシゲルマニウム、テトラブトキシゲルマニウム等）等を出発原料に所望量加え、方法Bに準じて得る場合には水溶性ゲルマニウム化合物として前述の「焼成により酸化ゲルマニウムとなる化合物」の所望量を加える。

【0052】次に、反応性スパッタリング法により透明10 基材上に透明導電膜IIを設ける場合について説明する。反応性スパッタリング法により透明導電膜IIを設ける場合には、インジウムと亜鉛と価数が正3価以上である少なくとも1種の第3元素との合金からなるものであって、Inの原子比 $In / (In + Zn)$ および第3元素の総量の原子比（全第3元素） / $(In + Zn + \text{全第3元素})$ がそれぞれ所定値であるものをスパッタリングターゲットとして用いることが好ましい。

【0053】ここで、「Inの原子比 $In / (In + Zn)$ が所定の値のもの」とは、最終的に得られる膜にお20 けるInの原子比 $In / (In + Zn)$ が0.55～0.80の範囲内の所望値となるものを意味するが、前記原子比が概ね0.45～0.80のものである。また、「第3元素の総量の原子比（全第3元素） / $(In + Zn + \text{全第3元素})$ が所定値のもの」とは、最終的に得られる膜における第3元素の総量の原子比（全第3元素） / $(In + Zn + \text{全第3元素})$ が0.2以下の所望値となるものを意味するが、前記原子比が概ね0.1以下のものが好ましい。第3元素の具体例としては、本発明の透明導電膜の説明の中で述べたように、Sn, A30 1, Sb, Ga, Ge等が挙げられ、特にSnが好ましい。

【0054】この合金ターゲットは、例えば、熔融インジウム中に亜鉛の粉末またはチップの所定量並びに第3元素の単体（固体）の粉末またはチップの所定量を分散させた後、これを冷却することにより得られる。また、インジウムと少なくとも1種の第3元素との合金を熔融させ、この中に亜鉛の粉末またはチップの所定量を分散させた後、これを冷却することによっても得られる。な40 お、この合金ターゲットの純度は、前述した(iii)～(iv)のスパッタリングターゲットと同様の理由から98%以上であることが好ましい。より好ましい純度は99%以上であり、更に好ましい純度は99.9%以上である。

【0055】反応性スパッタリング法により透明導電膜IIを設ける場合のスパッタリング条件も、スパッタリングターゲットの組成や用いる装置の特性等により種々変わってくるために一概に規定することは困難であるが、この方法により透明導電膜Iを設ける場合と同様に設定することができる。

【0056】前述した合金ターゲットを用いて上述のような条件で反応性スパッタリングを行うことにより、目的とする透明導電膜IIを透明基材上に設けることができる。

【0057】以上説明したスパッタリング法により所定の透明基材上に透明導電膜Iまたは透明導電膜IIを設けることにより、目的とする本発明の導電性透明基材を得ることができる。このときの透明導電膜Iまたは透明導電膜IIの膜厚は、前述した本発明の導電性透明基材の説明の中で述べたように、目的とする導電性透明基材の用途や透明導電膜が設けられる基材の材質等に応じて適宜選択されるが、概ね3nm～3000nmの範囲内である。そして、透明導電膜Iおよび透明導電膜IIのいずれを設ける場合でも好ましい膜厚は5～1000nmであり、特に好ましい膜厚は10～800nmである。

【0058】なお本発明の導電性透明基材は、前述したように透明導電膜が設けられている面とは反対の側の面にガスバリアー層、ハードコート層、反射防止層等を有していてもよいわけであるが、これらの層の形成は透明導電膜の形成に先立って行ってもよいし、透明導電膜の形成後に行ってもよい。ガスバリアー層、ハードコート層、反射防止層等の形成は、常法により行うことができる。

【0059】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

実施例1

透明高分子基材として厚さ125 μ mの2軸延伸ポリエステルフィルムを用い、スパッタリングターゲットとして酸化インジウムと酸化亜鉛との混合物でInの原子比 $In / (In + Zn)$ が0.67である焼結体を用いて、以下の要領で導電性透明フィルムを製造した。まず、透明高分子基材をDCマグネトロンダイレクトスパッタリング装置に装着し、真空槽内を1 $\times 10^{-5}$ Torr以下まで減圧した。この後、アルゴンガス（純度99.99%）と酸素ガス（純度99.99%）との混合ガス（Ar : O₂ = 1000 : 2.8（体積比））を真空圧2 $\times 10^{-3}$ Torrまで導入し、ターゲット印加電圧を420Vに、また基板温度を60 $^{\circ}$ Cにそれぞれ設定して、DCマグネトロンダイレクトスパッタリングにより膜厚250nmの透明導電膜Iを透明高分子基材上に成膜した。なお、透明導電膜Iの膜厚はスローン（Sloan）社製のDEKTAK3030を用いた触針法により測定した（以下の実施例および比較例においても同じ）。

【0060】このようにして得られた導電性透明フィルムでは、透明導電膜IにおけるInの原子比 $In / (In + Zn)$ はICP分析（誘導結合プラズマ発光分光分析；使用機種はセイコー電子工業社製のSPS-1500VR。以下の実施例および比較例においても同じ。）50 の結果、スパッタリングターゲットと同一の0.67で

あった。また、X線回折測定（使用機種はリガク社製のロータフレックスRU-200B。以下の実施例および比較例においても同じ。）によりこの透明導電膜Iの結晶性を調べた結果、非晶質であることが判明した。X線回折結果を図1に示す。

【0061】また、この導電性透明フィルムの光線透過率をUV分光測定（使用機種は日立製作所製のU-3210、試験光の波長=550nm）により行くと共に、透明導電膜Iの表面抵抗を四端子法（使用機種は三菱油化社製のロレスタFP）により測定した。また、40℃、90%RHの条件で耐湿熱性試験を行い、試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を同様にして測定した。さらに、塩酸：硝酸：水の割合が1：0.08：1（モル比）のエッチング液を水で10倍に希釈した液に上記の導電性透明フィルムを浸漬し、抵抗値が2MΩ以下になった時間から透明導電膜Iのエッチング速度を算出した。これらの結果を表1に示す。

【0062】実施例2

透明高分子基材として厚さ125μmの2軸延伸ポリエステルフィルムを用い、スパッタリングターゲットとしてインジウムと亜鉛との合金でInの原子比In/(In+Zn)が0.67のものをを用いて、以下の要領で導電性透明フィルムを製造した。まず、透明高分子基材をスパッタリング装置に装着し、真空槽内を 1×10^{-5} Torr以下まで減圧した。この後、アルゴンガス（純度99.99%）と酸素ガス（純度99.99%）との混合ガス（Ar：O₂=1000：2.8（体積比））を真空圧 2×10^{-3} Torrまで導入し、ターゲット印加電圧を420Vに、また基板温度を140℃にそれぞれ設定して、反応性スパッタリングにより膜厚280nmの透明導電膜Iを透明高分子基材上に成膜した。

【0063】このようにして得られた導電性透明フィルムでは、透明導電膜Iは酸化インジウムと酸化亜鉛との組成物からなり、この透明導電膜IにおけるInの原子比In/(In+Zn)はICP分析の結果0.67であった。また、X線回折により透明導電膜Iの結晶性を調べた結果、非晶質であることが判明した。また、この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜Iの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜Iのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0064】実施例3

透明高分子基材として厚さ125μmの2軸延伸ポリエステルフィルムを用い、スパッタリングターゲットとしてインジウムと亜鉛とSnとを含有する合金で、Inの原子比In/(In+Zn)が0.67、第3元素であるSnの原子比Sn/(In+Zn+Sn)が0.04

のものをを用いて、以下の要領で導電性透明フィルムを製造した。まず、透明高分子基材をスパッタリング装置に装着し、真空槽内を 1×10^{-5} Torr以下まで減圧した。この後、アルゴンガス（純度99.99%）と酸素ガス（純度99.99%）との混合ガス（Ar：O₂=1000：2.8（体積比））を真空圧 3×10^{-3} Torrまで導入し、ターゲット印加電圧を350Vに、また基板温度を80℃にそれぞれ設定して、反応性スパッタリングにより膜厚300nmの透明導電膜IIを透明高分子基材上に成膜した。

【0065】このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜IIの組成をICPにより測定したところ、Inの原子比In/(In+Zn)は0.67、第3元素であるSnの原子比Sn/(In+Zn+Sn)は0.04であった。また、この透明導電膜IIの結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜IIの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜IIのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0066】実施例4

透明高分子基材として厚さ125μmの2軸延伸ポリエステルフィルムを用い、スパッタリングターゲットとしてIn₂O₃（ZnO）₄で表される六方晶層状化合物と酸化インジウム（In₂O₃）とからなる焼結体ターゲット（Inの原子比In/(In+Zn)=0.67）を用いて、以下の要領で導電性透明フィルムを製造した。まず、透明高分子基材をRFマグネトロングダイレクトスパッタリング装置に装着し、真空槽内を 5×10^{-5} Torr以下まで減圧した。この後、アルゴンガス（純度99.99%）と酸素ガス（純度99.99%）との混合ガス（Ar：O₂=1000：2.8（体積比））を真空圧 3×10^{-3} Paまで導入し、スパッタ出力を100Wに、また基板温度を20℃にそれぞれ設定して、RFマグネトロングダイレクトスパッタリングにより膜厚200nmの透明導電膜Iを透明高分子基材上に成膜した。

【0067】このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜Iの組成をICPにより測定したところ、Inの原子比In/(In+Zn)は0.70であった。また、この透明導電膜Iの結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜Iの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜Iのエッチング速度

を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0068】実施例5

スパッタリングターゲットとして In_2O_3 (ZnO)
4 で表される六方晶層状化合物と酸化インジウム (In_2O_3) とからなる焼結体ターゲットであって、 In の原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ が0.70のものをを用いた以外は実施例4と同様にして、膜厚200nmの透明導電膜Iを透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜Iの組成をICPにより測定したところ、 In の原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ は0.74であった。また、この透明導電膜Iの結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜Iの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜Iのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0069】実施例6

RFマグネトロンドイレクトスパッタリング装置の代わりにDCマグネトロンドイレクトスパッタリング装置を用いた以外は実施例5と同様にして、膜厚200nmの透明導電膜Iを透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜Iの組成をICPにより測定したところ、 In の原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ は0.73であった。また、この透明導電膜Iの結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜Iの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜Iのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0070】実施例7

スパッタリングターゲットとして In_2O_3 (ZnO)
4 で表される六方晶層状化合物と酸化インジウム (In_2O_3) とからなる焼結体ターゲットであって、 In の原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ が0.75のものをを用いた以外は実施例4と同様にして、膜厚180nmの透明導電膜Iを透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜Iの組成をICPにより測定したところ、 In の原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ は0.79であった。また、この透明導電膜Iの結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜Iの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験

を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜Iのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0071】実施例8

成膜時の基板温度を80℃にした以外は実施例7と同様にして、膜厚200nmの透明導電膜Iを透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜Iの組成をICPにより測定したところ、 In の原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ は0.78であった。また、この透明導電膜Iの結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜Iの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜Iのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0072】実施例9

スパッタリングターゲットとして In_2O_3 (ZnO)
4 で表される六方晶層状化合物と酸化インジウム (In_2O_3) とからなる焼結体ターゲットであって、 In の原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ が0.75のものをを用いた以外は実施例6と同様にして、膜厚220nmの透明導電膜Iを透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜Iの組成をICPにより測定したところ、 In の原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ は0.79であった。また、この透明導電膜Iの結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜Iの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜Iのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0073】実施例10

スパッタリングターゲットとして In_2O_3 (ZnO)
4 で表される六方晶層状化合物に酸化錫を含有させた化合物からなる焼結体ターゲットであって、 In の原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ が0.75、第3元素である Sn の原子比 $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Zn}+\text{Sn})$ が0.04であるものをを用いた以外は実施例4と同様にして、膜厚200nmの透明導電膜IIを透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムでは、透明導電膜IIは酸化インジウムと酸化亜鉛との組成物に Sn の酸化物が含有された組成物からなり、ICP分析の結果、 In の原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ は0.78、第3元素である Sn の原子比 $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Zn}+\text{Sn})$

19

は0.04であった。また、この透明導電膜IIの結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜IIの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜IIのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0074】実施例11

透明高分子基材の上に厚さ1μmのエポキシ樹脂（エポキシアクリレート）層をスピンコート法により設け、UV照射により前記エポキシ樹脂を架橋させて架橋性樹脂層を設けた。この後は実施例4と同様にして、前記架橋性樹脂層上に膜厚200nmの透明導電膜Iを成膜した。

【0075】このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜Iの組成をICPにより測定したところ、Inの原子比In/(In+Zn)は0.70であった。また、この透明導電膜Iの結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜Iの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜Iのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0076】比較例1

スパッタリングターゲットとして酸化インジウムと酸化錫の複合酸化物（ITO）からなる焼結体であって、InとSnの原子比In/Snが9/1である焼結体を用い、かつ成膜時の基板温度を80℃とした以外は実施例1と同様にして、膜厚300nmの透明導電膜を透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、In₂O₃の鋭いピークが認められた。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0077】比較例2

スパッタリングターゲットとして酸化インジウムと酸化錫の複合酸化物（ITO）からなる焼結体であって、InとSnの原子比In/Snが9/1である焼結体を用いた以外は実施例4と同様にして、膜厚200nmの透明導電膜を透明高分子基材上に成膜した。このようにし

20

て得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、わずかにIn₂O₃のピークが認められた。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

10 【0078】比較例3

スパッタリングターゲットとして酸化亜鉛を含有する酸化インジウムターゲット（Inの原子比In/(In+Zn)が0.90である焼結体）を用いた以外は実施例4と同様にして、膜厚200nmの透明導電膜を透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜の組成をICPにより測定したところ、Inの原子比In/(In+Zn)は0.93であった。また、この透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0079】比較例4

スパッタリングターゲットとして酸化亜鉛を含有する酸化インジウムターゲット（Inの原子比In/(In+Zn)が0.93である焼結体）を用いた以外は実施例4と同様にして、膜厚200nmの透明導電膜を透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜の組成をICPにより測定したところ、Inの原子比In/(In+Zn)は0.97であった。また、この透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0080】比較例5

スパッタリングターゲットとして酸化亜鉛を含有する酸化インジウムターゲット（Inの原子比In/(In+Zn)が0.93である焼結体）を用いた以外は実施例8と同様にして、膜厚200nmの透明導電膜を透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜の組成をICPにより

50

測定したところ、Inの原子比 $In/(In+Zn)$ は0.97であった。また、この透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、わずかに In_2O_3 のピークが認められた。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0081】比較例6

スパッタリングターゲットとして直径4インチの酸化亜鉛ディスクの上に酸化インジウムタレット（直径10mm、厚さ5mm）3個を配置したものをを用いた以外は実施例4と同様にして、膜厚200nmの透明導電膜を

透明高分子基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明フィルムについて透明導電膜の組成をICPにより測定したところ、Inの原子比 $In/(In+Zn)$ は0.12であった。また、この透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明フィルムの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表1に示す。

【0082】

【表1】

表 1

	透明導電膜		光線透過率 (%)		表面抵抗 (Ω/\square)		比抵抗		膜厚 (nm)	エッチング速度 (nm/分)
	Inの原子比	第3元素	結晶系	試験前	試験後	試験前	試験後	試験前		
実施例1	0.67	—	非晶質	82.1	81.6	13.0	14.0	3.3	250	360
実施例2	0.67	—	非晶質	81.2	81.1	12.0	13.0	3.4	280	355
実施例3	0.67	Sn (0.04)	非晶質	83.0	82.6	6.0	7.0	1.8	300	358
実施例4	0.70	—	非晶質	83.5	83.2	21.0	22.5	4.2	200	380
実施例5	0.74	—	非晶質	83.2	83.0	20.0	21.5	4.0	200	375
実施例6	0.73	—	非晶質	82.6	82.3	16.2	17.5	3.2	200	370
実施例7	0.79	—	非晶質	83.6	83.3	21.5	23.0	3.9	180	360
実施例8	0.78	—	非晶質	81.9	81.7	19.2	20.5	3.8	200	358
実施例9	0.79	—	非晶質	82.2	81.9	14.7	15.8	3.2	220	355
実施例10	0.78	Sn (0.04)	非晶質	82.0	81.8	18.5	20.0	3.7	200	360
実施例11	0.70	—	非晶質	83.4	83.2	21.1	22.5	4.2	200	378
比較例1 (ITO)	—	—	結晶質	82.2	81.5	18.0	54.0	5.4	300	72
比較例2 (ITO)	—	—	微結晶	82.6	81.5	28.0	56.2	5.6	200	96
比較例3	0.93	—	非晶質	83.7	83.1	28.5	29.0	5.7	200	145
比較例4	0.97	—	非晶質	83.2	82.5	27.0	28.5	5.4	200	125
比較例5	0.97	—	微結晶	81.8	80.2	210	380	42	200	98
比較例6	0.12	—	非晶質	81.2	81.1	315	360	63	200	350

* 1: カッコ内の数値は第3元素の原子比 (第3元素) / (In+2n+第3元素) を示す。

* 2: 単位は $\times 10^{-4} \Omega \text{cm}$

【0083】表1から明らかなように、実施例1～実施例11で得られた各導電性透明フィルムは、実用上十分な導電性および光透過性を有している。そして、各導電性透明フィルムは、耐湿熱性試験の前後で表面抵抗（比抵抗）の変化が小さいことから、耐湿熱性に優れていることがわかる。また、実施例1～実施例11で得られた各導電性透明フィルムを構成する透明導電膜（透明導電膜Iまたは透明導電膜II）は、そのエッチング速度が高いことから、エッチング特性に優れていることがわかる。

【0084】一方、透明導電膜として結晶質のITO膜を設けた比較例1の導電性透明フィルムは実用上十分な

導電性および光透過性を有してはいるものの、耐湿熱性試験の前後で表面抵抗が大きく変化していることから、耐湿熱性には劣ることがわかる。また、この導電性透明フィルムを構成する透明導電膜（ITO膜）のエッチング速度は低い。同様のことが、透明導電膜として微結晶質のITO膜を設けた比較例2の導電性透明フィルムについてもいえる。また、比較例3および比較例4のものは耐湿熱性に優れてはいるが、導電性およびエッチング特性（エッチング速度）の点で実施例1～実施例11のものよりも劣る。そして、比較例5および比較例6のものは導電性が低い。

【0085】実施例12

透明ガラス基材として厚さ125 μ mの無アルカリガラスを用い、スパッタリングターゲットとして酸化インジウムと酸化亜鉛との組成物でInの原子比 $In/(In+Zn)$ が0.67である焼結体を用いて、以下の要領で導電性透明ガラスを製造した。まず、透明ガラス基材をDCマグネトロンダイレクトスパッタリング装置に装着し、真空槽内を 1×10^{-5} Torr以下まで減圧した。この後、アルゴンガス（純度99.99%）と酸素ガス

（純度99.99%）との混合ガス（Ar:O₂=1000:2.8（体積比））を真空圧 2×10^{-3} Torrまで導入し、ターゲット印加電圧を420Vに、また基板温度を240℃にそれぞれ設定して、DCマグネトロンダイレクトスパッタリングにより膜厚310nmの透明導電膜Iを透明ガラス基材上に成膜した。

【0086】このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜Iの組成をICPにより測定したところ、Inの原子比 $In/(In+Zn)$ はスパッタリングターゲットと同一の0.67であった。また、この透明導電膜Iの結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜Iの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜Iのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0087】実施例13

透明ガラス基材として厚さ125 μ mの無アルカリガラスを用い、スパッタリングターゲットとしてインジウムと亜鉛との合金でInの原子比 $In/(In+Zn)$ が0.67のものをを用いて、以下の要領で導電性透明ガラスを製造した。まず、透明ガラス基材をスパッタリング装置に装着し、真空槽内を 1×10^{-5} Torr以下まで減圧した。この後、アルゴンガス（純度99.99%）と酸素ガス（純度99.99%）との混合ガス（Ar:O₂=1000:2.8（体積比））を真空圧 2×10^{-3} Torrまで導入し、ターゲット印加電圧を420Vに、また基板温度を240℃にそれぞれ設定して、反応性スパッタリングにより膜厚280nmの透明導電膜Iを透明ガラス基材上に成膜した。

【0088】このようにして得られた導電性透明ガラスでは、透明導電膜Iは酸化インジウムと酸化亜鉛との組成物からなり、この透明導電膜IにおけるInの原子比 $In/(In+Zn)$ はICP分析の結果0.67であった。また、X線回折により透明導電膜Iの結晶性を調べた結果、非晶質であることが判明した。また、この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜Iの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして

測定した。さらに、透明導電膜Iのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0089】実施例14

透明ガラス基材として厚さ125 μ mの無アルカリガラスを用い、スパッタリングターゲットとして酸化インジウムと酸化亜鉛との組成物に酸化錫を含有させた組成物からなる焼結体であって、Inの原子比 $In/(In+Zn)$ が0.67、第3元素であるSnの原子比 $Sn/(In+Zn+Sn)$ が0.04である焼結体を用いて、以下の要領で導電性透明ガラスを製造した。まず、透明ガラス基材をDCマグネトロンダイレクトスパッタリング装置に装着し、真空槽内を 1×10^{-5} Torr以下まで減圧した。この後、アルゴンガス（純度99.99%）と酸素ガス（純度99.99%）との混合ガス（Ar:O₂=1000:2.8（体積比））を真空圧 3×10^{-3} Torrまで導入し、ターゲット印加電圧を350Vに、また基板温度を210℃にそれぞれ設定して、DCマグネトロンダイレクトスパッタリングにより膜厚300nmの透明導電膜IIを透明ガラス基材上に成膜した。

【0090】このようにして得られた導電性透明ガラスでは、透明導電膜IIは酸化インジウムと酸化亜鉛との組成物にSnの酸化物が含有された組成物からなり、ICP分析の結果、Inの原子比 $In/(In+Zn)$ は0.67、第3元素であるSnの原子比 $Sn/(In+Zn+Sn)$ は0.04であった。また、この透明導電膜IIの結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。

【0091】この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜IIの表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜IIのエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0092】実施例15

透明ガラス基材として厚さ125 μ mの無アルカリガラスを用い、スパッタリングターゲットとしてIn₂O₃（ZnO）₄で表される六方晶層状化合物と酸化インジウム（In₂O₃）とからなる焼結体ターゲット（Inの原子比 $In/(In+Zn)=0.67$ ）を用いて、以下の要領で導電性透明ガラスを製造した。まず、透明ガラス基材をRFマグネトロンダイレクトスパッタリング装置に装着し、真空槽内を 5×10^{-5} Torr以下まで減圧した。この後、アルゴンガス（純度99.99%）と酸素ガス（純度99.99%）との混合ガス（Ar:O₂=1000:2.8（体積比））を真空圧 3×10^{-1} Paまで導入し、スパッタ出力を100Wに、また基板温度を20℃にそれぞれ設定して、RFマグネトロンダイレクトスパッタリングにより膜厚200nmの透明導

電膜 I を透明ガラス基材上に成膜した。

【0093】このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜 I の組成を ICP により測定したところ、In の原子比 $In / (In + Zn)$ は 0.70 であった。また、この透明導電膜 I の結晶性を X 線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜 I の表面抵抗を実施例 1 と同様にして測定するとともに、実施例 1 と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間 1000 時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例 1 と同様にして測定した。さらに、透明導電膜 I のエッチング速度を実施例 1 と同様にして測定した。これらの結果を表 2 に示す。

【0094】実施例 16

スパッタリングターゲットとして $In_2O_3 \cdot (ZnO)_4$ で表される六方晶層状化合物と酸化インジウム (In_2O_3) とからなる焼結体ターゲットであって、In の原子比 $In / (In + Zn)$ が 0.70 のものを用いた以外は実施例 15 と同様にして、膜厚 200 nm の透明導電膜 I を透明ガラス基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜 I の組成を ICP により測定したところ、In の原子比 $In / (In + Zn)$ は 0.74 であった。また、この透明導電膜 I の結晶性を X 線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜 I の表面抵抗を実施例 1 と同様にして測定するとともに、実施例 1 と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間 1000 時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例 1 と同様にして測定した。さらに、透明導電膜 I のエッチング速度を実施例 1 と同様にして測定した。これらの結果を表 2 に示す。

【0095】実施例 17

成膜時の基板温度を 200℃ にした以外は実施例 16 と同様にして、膜厚 250 nm の透明導電膜 I を透明ガラス基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜 I の組成を ICP により測定したところ、In の原子比 $In / (In + Zn)$ は 0.73 であった。また、この透明導電膜 I の結晶性を X 線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜 I の表面抵抗を実施例 1 と同様にして測定するとともに、実施例 1 と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間 1000 時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例 1 と同様にして測定した。さらに、透明導電膜 I のエッチング速度を実施例 1 と同様にして測定した。これらの結果を表 2 に示す。

【0096】実施例 18

RF マグネトロンダイレクトスパッタリング装置の代わりに DC マグネトロンダイレクトスパッタリング装置を用いた以外は実施例 16 と同様にして、膜厚 250 nm

の透明導電膜 I を透明ガラス基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜 I の組成を ICP により測定したところ、In の原子比 $In / (In + Zn)$ は 0.73 であった。また、この透明導電膜 I の結晶性を X 線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜 I の表面抵抗を実施例 1 と同様にして測定するとともに、実施例 1 と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間 1000 時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例 1 と同様にして測定した。さらに、透明導電膜 I のエッチング速度を実施例 1 と同様にして測定した。これらの結果を表 2 に示す。

【0097】実施例 19

スパッタリングターゲットとして直径 4 インチの酸化インジウムディスクの上に酸化亜鉛タプレット (直径 10 mm、厚さ 5 mm) 5 個を配置したものをを用いた以外は実施例 15 と同様にして、膜厚 200 nm の透明導電膜 I を透明ガラス基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜 I の組成を ICP により測定したところ、In の原子比 $In / (In + Zn)$ は 0.72 であった。また、この透明導電膜 I の結晶性を X 線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜 I の表面抵抗を実施例 1 と同様にして測定するとともに、実施例 1 と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間 1000 時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例 1 と同様にして測定した。さらに、透明導電膜 I のエッチング速度を実施例 1 と同様にして測定した。これらの結果を表 2 に示す。

【0098】比較例 7

スパッタリングターゲットとして酸化インジウムと酸化錫の複合酸化物 (ITO) からなる焼結体であって、In と Sn の原子比 In / Sn が 9/1 である焼結体を用いた以外は実施例 12 と同様にして、膜厚 350 nm の透明導電膜を透明ガラス基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜 I の結晶性を X 線回折により調べた結果、 In_2O_3 の鋭いピークが認められた。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜 I の表面抵抗を実施例 1 と同様にして測定するとともに、実施例 1 と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間 1000 時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例 1 と同様にして測定した。さらに、透明導電膜 I のエッチング速度を実施例 1 と同様にして測定した。これらの結果を表 2 に示す。

【0099】比較例 8

スパッタリングターゲットとして酸化インジウムと酸化錫の複合酸化物 (ITO) からなる焼結体であって、In と Sn の原子比 In / Sn が 9/1 である焼結体を用いた以外は実施例 15 と同様にして、膜厚 200 nm の透明導電膜を透明ガラス基材上に成膜した。このように

して得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、わずかに In_2O_3 のピークが認められた。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0100】比較例9

スパッタリングターゲットとして酸化亜鉛を含有する酸化インジウムターゲット(In の原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ が0.90である焼結体)を用いた以外は実施例15と同様にして、膜厚250nmの透明導電膜を透明ガラス基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜の組成をICPにより測定したところ、 In の原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ は0.93であった。また、この透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0101】比較例10

スパッタリングターゲットとして酸化亜鉛を含有する酸化インジウムターゲット(In の原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ が0.90である焼結体)を用いた以外は実施例17と同様にして、膜厚250nmの透明導電膜を透明ガラス基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜の組成をICPにより測定したところ、 In の原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ は0.93であった。また、この透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同

様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0102】比較例11

スパッタリングターゲットとして酸化亜鉛を含有する酸化インジウムターゲット(In の原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ が0.93である焼結体)を用いた以外は実施例18と同様にして、膜厚250nmの透明導電膜を透明ガラス基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜の組成をICPにより測定したところ、 In の原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ は0.97であった。また、この透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0103】比較例12

スパッタリングターゲットとして直径4インチの酸化亜鉛ディスクの上に酸化インジウムタブレット(直径10mm、厚さ5mm)3個を配置したものをを用いた以外は実施例15と同様にして、膜厚220nmの透明導電膜を透明ガラス基材上に成膜した。このようにして得られた導電性透明ガラスについて透明導電膜の組成をICPにより測定したところ、 In の原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ は0.12であった。また、この透明導電膜の結晶性をX線回折により調べた結果、非晶質であることが判明した。この導電性透明ガラスの光線透過率と透明導電膜の表面抵抗を実施例1と同様にして測定するとともに、実施例1と同様にして耐湿熱性試験を行って試験時間1000時間後の表面抵抗および光線透過率を実施例1と同様にして測定した。さらに、透明導電膜のエッチング速度を実施例1と同様にして測定した。これらの結果を表2に示す。

【0104】

【表2】

表 2

	透明導電膜		光線透過率 (%)		表面抵抗 (Ω/\square)		比抵抗 $\times 10^2$		膜厚 (nm)	エッチング速度 (nm/分)
	Inの原子比	第3元素	結晶系	試験前	試験後	試験前	試験後	試験前		
実施例12	0.67	—	非晶質	85.2	84.9	7.5	7.7	2.3	310	355
実施例13	0.67	—	非晶質	85.3	85.1	8.5	8.7	2.4	280	355
実施例14	0.67	Sn (0.04)	非晶質	82.3	82.1	5.6	7.2	1.7	300	360
実施例15	0.70	—	非晶質	86.3	86.2	17.5	17.8	3.5	200	380
実施例16	0.74	—	非晶質	85.5	85.3	13.5	14.0	3.4	250	370
実施例17	0.73	—	非晶質	85.4	85.3	8.6	8.9	2.2	250	360
実施例18	0.73	—	非晶質	85.6	85.4	12.5	12.9	3.1	250	375
実施例19	0.72	—	非晶質	87.0	86.8	18.0	18.5	3.6	200	375
比較例7 (ITO)	—	—	結晶質	83.4	83.1	5.0	5.0	1.8	350	3.5
比較例8 (ITO)	—	—	微結晶	86.3	85.9	21.0	27.3	4.2	200	95
比較例9	0.93	—	非晶質	85.6	84.6	20.0	20.5	5.0	250	150
比較例10	0.93	—	結晶質	85.4	85.2	1250	1380	310	250	12
比較例11	0.97	—	非晶質	84.6	83.7	18.0	18.5	4.5	250	120
比較例12	0.12	—	非晶質	83.2	81.7	260	310	57	220	350

* 1: カッコ内の数値は第3元素の原子比 (第3元素) / (In+Zn+第3元素) を示す。

* 2: 単位は $\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$

【0105】表2から明らかなように、実施例12～実施例19で得られた各導電性透明ガラスは、実用上十分な導電性および光透過性を有している。そして、各導電性透明フィルムは、耐湿熱性試験の前後で表面抵抗（比抵抗）の変化が小さいことから、耐湿熱性に優れていることがわかる。また、実施例12～実施例19で得られた各導電性透明ガラスを構成する透明導電膜（透明導電膜Iまたは透明導電膜II）は、そのエッチング速度が高いことから、エッチング特性に優れていることがわかる。

【0106】一方、透明導電膜として結晶質のITO膜を設けた比較例7の導電性透明ガラスは導電性、光透過

性および耐湿熱性に優れているが、この導電性透明ガラスを構成する結晶質のITO膜のエッチング速度は実施例12～実施例19のものよりも遥かに低い。透明導電膜として微結晶質のITO膜を設けた比較例8の導電性透明ガラスは、透明導電膜のエッチング特性（エッチング速度）の点で比較例7のものよりも優れているが、実施例12～実施例19のものと比べるとまだまだ低い。また、比較例8の導電性透明ガラスは、耐湿熱性の点でも実施例12～実施例19のものに劣る。比較例9および比較例11のものは実用上十分な導電性および光透過性を有し、かつ耐湿熱性にも優れているが、透明導電膜のエッチング特性（エッチング速度）の点で実施

例 12～実施例 19 のものよりも劣る。そして、比較例 10 および比較例 12 のものは導電性が低い。

【0107】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の導電性透明基材は実用上十分な導電性および光透過性を有し、かつ、耐湿熱性およびエッチング特性に優れている。したがって、本発明によれば耐久性の向上した導電性透明基材を提供することが可能になる。この導電性透明基材は、液晶表示素子用の透明電極、エレクトロルミネッセ

ンス素子用の透明電極、太陽電池用の透明電極等、種々の用途の透明電極をエッチング法により形成する際の母材等として好適である他、帯電防止膜や窓ガラス等用の氷結防止ヒータ等としても好適である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 で透明高分子基材上に形成した透明導電膜 I についての X 線回折測定の結果を示すグラフである。

【図 1】

